

УДК 541.64.547.315

РОЛЬ СТРУКТУРЫ ДИЕНА В МЕХАНИЗМЕ РЕГИО- И СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-Al(i-C_4H_9)_3^1$

© 1997 г. З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 06.05.96 г.

Принята в печать 15.05.96 г.

С помощью квантово-химических расчетов показано, что при полимеризации бутадиена, изопрена и пиперилена под действием каталитической системы $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-Al(i-C_4H_9)_3$ высокая стабильность концевого звена в π -аллильном состоянии приводит к участию в реакции внедрения только цисоидных изомеров этих диенов. Рассмотрены причины региоселективности при полимеризации изопрена и пиперилена, а также особенности анти-син-изомеризации концевых звеньев, приводящей к появлению 1,4-транс-звеньев в полимере.

Лантаноидные катализаторы полимеризации сопряженных диенов обладают необычайно высокой региоселективностью; при этом строение мономера оказывает сильное влияние на микроструктуру полимера. Так, в ПБ присутствуют все возможные для симметричного бутадиена типы звеньев (1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-звенья) [1], в полипиперилене полностью отсутствуют 3,4-звенья [2], в полизопрене – 1,4-транс- и 1,2-звенья [3]. При этом все 1,4-звенья соединены по типу “голова к хвосту”. Интересно также, что под действием цис-регулирующих лантаноидных катализаторов не полимеризуется цис-изомер пиперилена, хотя он вовлекается в полимеризацию под действием каталитических систем на основе некоторых *d*-элементов, например VCl_3-AlR_3 [4]. Все это указывает на то, что структура диена и природа переходного металла играют существенную роль в механизме регио- и стереорегулирования.

В работе [5] при анализе цис-стереоспецифичности действия лантаноидных катализаторов при полимеризации бутадиена было найдено, что π -аллильное связывание концевого звена определяет необходимость согласованного участия внедряющейся молекулы мономера в двух процессах: в стабилизации σ -структуры активного центра (АЦ), поскольку внедрение может происходить только по σ -связи металл–углерод [4], и во взаимодействии по этой связи. Такое требование делает возможным участие в реакции внедрения только цисоидного изомера бутадиена [5]. Однако вопросы

о том, каким образом бутадиен изомеризуется из трансоидной (как наиболее термодинамически выгодной конформации диена) в цисоидную конформацию, какова роль этой реакции в механизме стереорегулирования, какова роль структуры самого диена в механизме регио- и цис-стереорегулирования, не были исследованы. В связи с этим актуальной проблемой является анализ особенностей протекания элементарных стадий реакции роста при полимеризации диенов (координации диена на АЦ трансоидно-цисоидной изомеризации диена в координационной сфере переходного металла, реакции внедрения диена по σ -связи металл–углерод, реакции анти-син-изомеризации концевого звена растущей полимерной цепи) и влияние структуры диена на протекание этих стадий.

Цель настоящей работы – исследование роли структуры диена в механизме регио- и стереоселективности при полимеризации под действием лантаноидного катализатора $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-Al(i-C_4H_9)_3$ ($TB\Phi$ – трибутилфосфат). В этой связи проведены квантово-химические исследования электронного и геометрического строения предреакционных комплексов диенов (бутадиена, пиперилена и изопрена) с АЦ и комплексов, моделирующих переходное состояние в реакции внедрения диенов по σ -связи Nd–C в АЦ. Все расчеты проведены расширенным квазирелятивистским методом Хюккеля [6].

Известно, что при полимеризации диенов под действием цис-регулирующих систем концевые звенья растущих полимерных цепей имеют делокализованное (π -аллильное) строение [7, 8]. Высокая региоселективность лантаноидных катализаторов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04587).

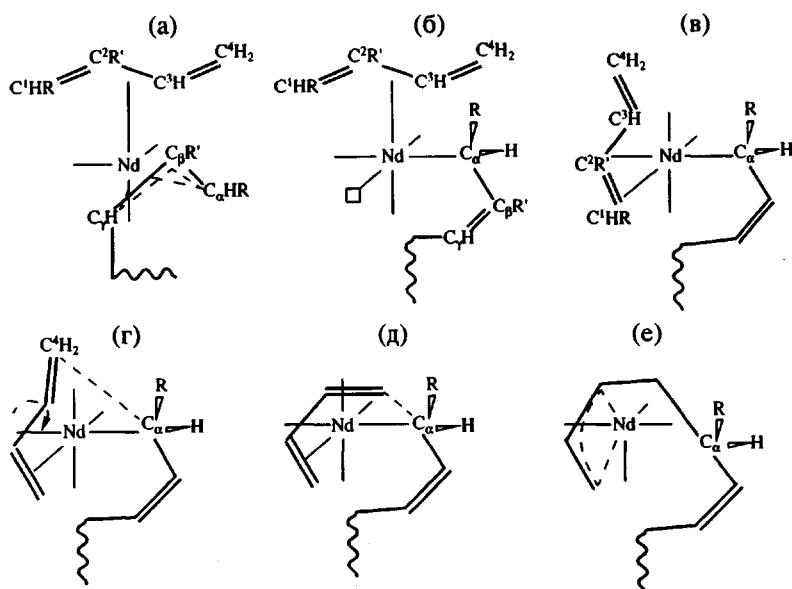
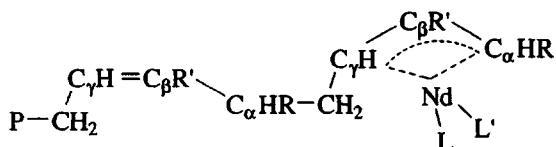


Рис. 1. Основные этапы реакции роста при полимеризации бутадиена ($R=R'=H$), изопрена ($R=H$ и $R'=CH_3$) и пиперилена ($R=CH_3$ и $R'=H$) под действием каталитической системы $NdCl_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Пояснения в тексте.

при полимеризации несимметричных диенов означает, что в ходе полимеризации происходит преимущественное формирование только одного вида АЦ, в котором делокализованное концевое звено связано с предпоследним звеном по типу "голова к хвосту", как это показано на примере (*P*-*цикло*- $\text{CH}_2\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta\text{R'}\text{C}_\alpha\text{HR}$ -*анти*- $\text{CH}_2\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta\text{R'}\text{C}_\alpha\text{HR}$ -*NdLL'*):



Здесь P – полимерная цепь, L и L' – лиганды, определяемые исходным составом каталитической системы, $R = CH_3$ и $R' = H$ при полимеризации пиперилена; $R = H$ и $R' = CH_3$ при полимеризации изопрена; $R = R' = H$ при полимеризации бутадиена.

АЦ, образующиеся при полимеризации диенов под действием каталитической системы $NdCl_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, моделировались соединением, учитывающим два последних звена полимерной цепи: $\text{CH}_2\text{HC}_\gamma\text{HC}_\beta\text{R'}\text{C}_\alpha\text{HR}$ - $\text{CH}_2\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta\text{R'}\text{C}_\alpha\text{HR}$ - $\text{NdCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Обоснование необходимости включения алюминийорганического компонента в состав АЦ дано в работах [1, 9].

Поскольку реакция внедрения может протекать только по σ -связи металл–углерод, первым этапом расчетов был поиск того, как координирующийся диен может стабилизировать σ -структуру АЦ. Расчеты предреакционных комплексов показали, что молекулы пиперилена и изопрена (как и бутадиена [5]) могут стабилизировать σ -форму

центра, если занимают освобождающееся (после перехода АЦ из π -в σ -структуре (рис. 1а и 1б)) координационное место в сфере Nd (рис. 1в). Энергии такого комплексообразования равны 7.1, 8.5 и 9.2 кДж/моль для бутадиена, изопрена и пиперилена соответственно. На втором этапе, удерживающая центр в σ -форме, диен может изомеризоваться из трансоидной конформации в цисоидную (за счет вращения двойной связи $\text{CH}=\text{CH}_2$ вокруг одинарной связи C–C). Движущей силой изомеризации является то, что в цисоидной конформации связи $\text{C}^3\text{H}=\text{C}^4\text{H}_2$ диена вступает во взаимодействие с σ -связью $\text{Nd}-\text{C}_\alpha$, что и является началом реакции внедрения диена в цепь (рис. 1г). Энергетические затраты на изомеризацию незначительны и составляют ~12–15 кДж/моль в зависимости от строения диена. Образующиеся после изомеризации комплексы с цисоидными изомерами имеют энергию комплексообразования соответственно 8.4, 9.7 и 10.5 кДж/моль для бутадиена, изопрена и пиперилена. Рассмотрение возможных структур предреакционных комплексов показывает, что, оставаясь в трансоидной конформации, диен по чисто геометрическим причинам не может одновременно и стабилизировать σ -структуру АЦ и участвовать в реакции внедрения.

Таким образом, *цикло*-стереоспецифичность является следствием π -аллильной стабилизации концевого звена растущей полимерной цепи, когда времени жизни концевого звена в σ -состоянии не хватает для протекания элементарного акта реакции внедрения. В противном случае нет надобности в σ -стабилизации центра путем образования

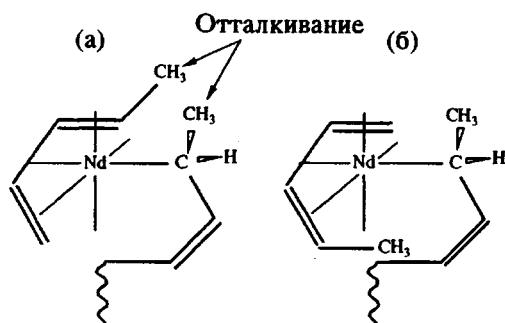


Рис. 2. Схема, демонстрирующая наличие стерических затруднений при полимеризации пиперилена. Пояснения в тексте.

комплекса типа изображенного на рис. 1в, и диены непосредственно атакуют Nd–C_α одной из своих двойных связей. При этом, естественно, диены находятся в той конформации, которая для них термодинамически выгодна в растворе, т.е. в транссоидной конформации.

Само протекание реакции внедрения в составе комплекса 1в требует дальнейшего сближения диена с атомом Nd и связано с определенными энергетическими затратами для достижения соответствующего переходного состояния. Учитывая то, что строение АЦ в полимеризации всех диенов одинаково, а различаются эти комплексы лишь наличием и расположением метильных заместителей диена, модельные структуры переходных состояний (рис. 1д) были выбраны для всех одинаковыми (аналогично работе [5]). Расчеты показали, что энергетические затраты при их образовании слабо зависят от структуры диена и равны 49, 54 и 57 кДж/моль в случае бутадиена, изопрена и пиперилена соответственно. Анализ электронных заселенностей связей атомов диенов с АЦ (рис. 1д, таблица) показывает, что особенностями электронного строения переходных комплексов является то, что двойная связь RHC¹=C²R' делокализована, и диен в составе комплекса связан с атомом Nd тремя углеродными атомами C¹, C² и C³. Четвертый углеродный атом диена C⁴ начинает формировать связь (C⁴-C_α) с концевым углеродным атомом растущей полимерной цепи. Это означает, что в реакции внедрения по связи Nd–C_α участвует одна двойная связь диена C³H=C⁴H₂. Вторая двойная связь

RHC¹=C²R' взаимодействует только с атомом Nd, что создает возможность для последующего формирования π-аллильной связи с атомом Nd.

Действительно, расчет комплексов, моделирующих конечное состояние в реакции внедрения (длина связи Nd–C_α более 4.0 Å; плоскость молекулы внедрившегося диена была приближена на расстояние 2.6 Å, которое соответствует равновесному расстоянию плоскости кротильной концевой группы до атома Nd), показал, что одновременно с реакцией внедрения происходит формирование π-аллильной связи образующегося нового концевого звена с атомом Nd.

Из таблицы, видно, что в конечном комплексе (рис. 1е) связь Nd–C_α уже не существует и сформирована новая связь C⁴-C_α; связь C³-C⁴ является одинарной (заселенность равна 0.85). Все это свидетельствует о том, что реакция внедрения завершилась. Вторая двойная связь диена делокализована (электронные заселенности связей C¹-C² и C²-C³ примерно равны 1.01) и три углеродных атома C¹, C² и C³ образуют π-аллильную связь с атомом Nd.

В плане региоселективности важно, что в присутствии лантаноидных катализаторов диены могут вступать в реакцию внедрения (после изомеризации из транссоидной в циссоидную конформацию) только двойной связью, не содержащей метильную группу. Причины, обусловливающие такое явление, различны для пиперилена и изопрена.

В случае полимеризации пиперилена при сближении двойной связи диена CH₂=CH(CH₃) с σ-связью Nd–C_α возникает стерическое отталкивание между метильными группами концевого звена и молекулы пиперилена (рис. 2а). Поэтому необходимо осуществить значительные изменения в ориентации концевого звена растущей полимерной цепи, например, ее вращение вокруг связи Nd–C_α, чтобы уменьшить отталкивание метильных групп. Естественно, такие изменения требуют значительных энергетических затрат и растянуты во времени. По нашему мнению, именно этот фактор обуславливает возможность участия в реакции внедрения только незамещенной двойной связи пиперилена и обеспечивает региоселективность, т.е. присоединение 1,4-звеньев исключительно по типу "голова к хвосту".

Электронные заселенности связей в модельных комплексах *цис*-C₄H₇-*син*-C₄H₇NdCl₂ · Al(CH₃)₃ + C₄H₆

Комплекс	Электронные заселенности связей					
	C ¹ -Nd	C ² -Nd	C ³ -Nd	C ⁴ -Nd	C _α -Nd	C _α -C ⁴
I _в	0.011	0.014	0.007	0	0.286	0
I _г	0.043	0.047	0.030	0.008	0.096	0.235
I _д	0.104	0.108	0.101	0	0	0.846

Что же касается того, почему не полимеризуются под действием *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторов *цис*-изомеры пиперилена, отметим, что из четырех возможных изомеров пиперилена (*цис*-цисоидный, *цис*-трансоидный, *транс*-трансоидный и *транс*-цисоидный) самым невыгодным (по величине полной электронной энергии) является *цис*-цисоидный изомер, и, по всей видимости, он отсутствует в рацемической смеси в растворе [10]. Для участия в реакции внедрения пиперилен должен из трансоидной конформации изомеризоваться в цисоидную. В таком случае возникает самая невыгодная для пиперилена *цис*-цисоидная конформация, и вследствие этого такая изомеризация может не происходить. При участии в реакции внедрения *цис*-цисоидного изомера могут возникать стерические затруднения из-за того, что при любой ориентации метильный заместитель оказывается направленным как бы "внутрь" центра (например, как показано на рис. 2б). Все это и предопределяет неактивность *цис*-изомера пиперилена в полимеризации под действием *цис*-регулирующих лантаноидных катализаторов. Естественно, что при полимеризации под действием катализаторов, обладающих "смешанной" стереоспецифичностью или *транс*-стереоспецифичностью действия, условие необходимого перехода пиперилена из трансоидной конформации в цисоидную отпадает, и, например, *цис*-трансоидный изомер может вступать в полимеризацию.

Отметим также, что в соответствии с расчетными данными σ -форма "пипериленового" АЦ, в которой атом Nd связан с C_{γ} -атомом, слабо отличается по энергии от σ -формы центра, в которой атом металла связан с C_{α} -атомом. Соответствующее значение ΔE максимально в случае, когда концевое звено находится в *транс*-цисоидной конформации и составляет всего 4 кДж/моль. Для моделей "бутадиеновых" центров разница гораздо больше – 12.7 кДж/моль [5], т.е. при полимеризации пиперилена σ -структура АЦ со связью Nd– C_{γ} реализуется чаще, чем при полимеризации бутадиена. По этой причине при полимеризации пиперилена должно образовываться большее по сравнению с полимеризацией бутадиена суммарное количество 1,2- и 1,4-*транс*-звеньев (за счет внедрения по связи Nd– C_{γ} и анти-син-изомеризации концевого звена), что подтверждается экспериментально [1].

В случае полимеризации изопрена расположение диена в предреакционном комплексе так, как показано на рис. 3а, приводит к необходимости перехода из трансоидной конформации в цисоидную за счет вращения замещенной связи $C(CH_3)=CH_2$. Направленность метильной группы и двойной связи в противоположные стороны от одинарной связи C^2-C^3 (в отличие от пиперилена, где они расположены с одной стороны от связи C^2-C^3) затрудняет изомеризацию. При вращении группы $-C(CH_3)=CH_2$ на

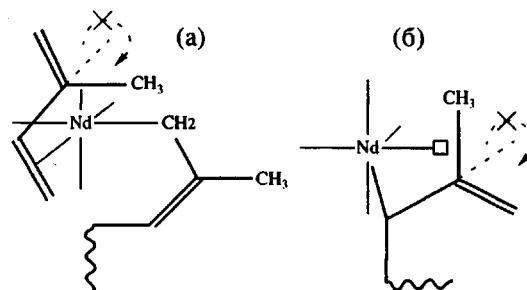


Рис. 3. Схема, демонстрирующая наличие стерических затруднений при полимеризации изопрена. Пояснения в тексте.

180° либо метильная группа, либо группа $=CH_2$ слишком близко подходят к атому Nd, что приводит к резкому росту энергетического барьера (до 76 кДж/моль) в отличие от бутадиена и пиперилена, где барьер вращения составляет 11.9 и 14.9 кДж/моль. По этой причине в реакции внедрения не может принимать участие двойная связь изопрена, содержащая метильный заместитель, вследствие чего возникает региоселективность и, возможно, отсутствуют и *транс*-звенья в полизопрене. Действительно, после внедрения изопрена образуется такая структура АЦ, которая в σ -форме (при образовании σ -связи с третьим углеродным атомом концевого звена) имеет строение, типа приведенного на рис. 3б. Видно, что, как и в случае комплекса 3а, для изомеризации концевого звена из *цис*- в *транс*-конформацию требуется вращение группы $-C(CH_3)=CH_2$. Энергетическая затрудненность такой изомеризации и обуславливает отсутствие 1,4-*транс*-звеньев в полизопрене в отличие от полипиперилена и ПБ, получаемых под действием этих же *цис*-регулирующих катализаторов.

Таким образом, высокая устойчивость концевого звена, находящегося преимущественно в π -состоянии приводит к тому, что в реакции внедрения могут участвовать только цисоидные изомеры диенов.

При полимеризации пиперилена региоселективность (присоединение 1,4-звеньев по типу "голова к хвосту") вызвана тем, что во взаимодействии с σ -связью металл–углерод АЦ может участвовать только двойная связь диена, не содержащая метильного заместителя. Участие в реакции внедрения двойной связи пиперилена, имеющей метильный заместитель, значительно затруднено из-за стерического отталкивания между метильными группами концевого звена растущей цепи и диена. Меньшая энергетическая разность между двумя возможными σ -формами концевого звена при полимеризации пиперилена (по сравнению с бутадиеном) обуславливает повышенное время жизни АЦ в σ -форме, в которой атом Nd связан с C_{γ} -атомом,

следствием чего является повышенное содержание 1,2- и 1,4-транс-звеньев в полипирилене.

При полимеризации изопрена высокая региоселективность и отсутствие 1,4-транс-звеньев в полимере связаны с затрудненным вращением двойной связи $C(CH_3)=CH_2$ изопрена в составе комплекса с АЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
2. Панасенко А.А., Одиноков В.Н., Монаков Ю.Б., Халилов Л.М., Безгина А.С., Игнатюк В.К., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
3. Кормер В.А., Васильев В.А., Бубнова С.В., Долинская Э.Р. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 5.
4. Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Ч. 1.
5. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 1. С. 50.
6. Сабиров З.М., Багатурьянц А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 10. С. 2065.
7. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
8. Shan C., Lin Y., Ouyang J., Fan Y., Yang G. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 3. S. 629.
9. Marina N.G., Monakov Yu.B., Tolstikov G.A. // Chem. Rev. 1994. V. 18. № 4. P. 1.
10. Compton D.A.C., George W.O., Maddams W.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. P. 1311.

The Role of the Structure of Diene in the Mechanism of Regio- and Stereoregulation in Polymerization with $NdCl_3 \cdot 3TBP-Al(i-C_4H_9)_3$ Catalytic System

Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, and Yu. B. Monakov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—Using quantum-chemical calculations, it is shown that, in the polymerization of butadiene, isoprene, and piperylene with $NdCl_3 \cdot 3TBP-Al(i-C_4H_9)_3$ catalytic system, the high stability of terminal unit in the π -allylic state leads to involvement of only the cisoid isomers of these dienes in the reaction of insertion. The reasons for regioselectivity in the polymerization of isoprene and piperylene and the peculiarities of anti-syn isomerization of terminal units, which gives rise to trans-1,4-units in the polymer, are considered.